

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173037

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/00		Z		
B 0 5 D 7/14		Z		
7/24	3 0 2	U 8720-4D		
		T 8720-4D		
B 3 2 B 15/08		G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-322856

(22)出願日 平成4年(1992)12月2日

(71)出願人 000006855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 斉藤 勝士

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(72)発明者 勝見 俊之

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(72)発明者 宮内 優二郎

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内

(74)代理人 弁理士 椎名 彊 (外1名)

最終頁に続く

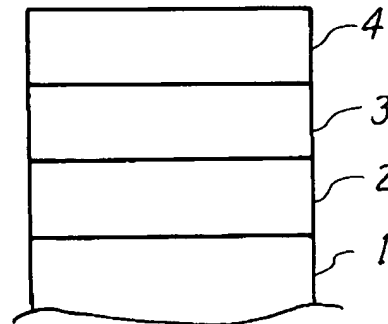
(54)【発明の名称】 プレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】 本発明はプレス油を塗布することなく深絞り、フランジ加工性に優れ、そのまま耐食性被膜として使用できる潤滑鋼板であり、脱脂溶剤を用いず環境改善、コスト省略を目的とするものである。

【構成】 化成処理しためっき鋼板の表面にエーテルエステル型ウレタン樹脂とエポキシ樹脂にシリカを10～40%、ポリオレフィンワックスを3～30%含有させた膜厚0.2～5ミクロン潤滑被膜を被覆したプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【効果】 本発明によってプレス油を用いずに高速プレス加工が可能になりフロン、トリエタン等の脱脂溶剤を用いる必要がなくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき鋼板の表面に第1層としてCr付着量 $5\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ のクロメート被膜もしくは付着量 $0.2\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ のりん酸塩被膜の化成被膜、第2層としてビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の総和(a+b)が全固形分に対して $50\sim 85$ 重量%、ポリオレフィンワックス(c)を $3\sim 30$ 重量%、粒径 $3\sim 30\text{nm}$ のシリカ(d)を $10\sim 40$ 重量%含有する水性潤滑塗料を塗布・焼き付けて得られる膜厚 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ の被膜を設けたことを特徴とするプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【請求項2】 エーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)のポリエステル骨格に対するポリエーテル骨格の重量比率が $10:90\sim 70:30$ であり、かつ前記ウレタン樹脂の酸価が $10\sim 50$ であることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【請求項3】 エポキシ樹脂(b)がグリコール骨格またはビスフェノール型骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基の $20\sim 100$ 重量%と反応する比率で(b)が配合されることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【請求項4】 ポリオレフィンワックス(c)の融点が $70\sim 160^\circ\text{C}$ 、粒径 $0.1\sim 70\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【請求項5】 ポリオレフィンワックス(c)のケン化価が $30$ 以下または $0$ であり、且つ分岐を有する構造であることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプレス加工後、潤滑被膜を除去することなく使用家電、建材、自動車等の部品に利用する表面処理鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の部品はプレス油を塗布しプレス成形後油を除去して製造する工程であった。しかし、脱脂溶剤の使用規制や、コスト低減を目的としたプレス油省略できる潤滑性能、プレス後の被膜が優れた表面特性

(外観、耐食性、塗料密着性等)を有する表面処理鋼板のニーズが強くなっている。本発明はこのニーズに答えることのできる画期的な潤滑めっき鋼板を提供するものである。本発明に係る公開技術としては特開平3-16726号公報「成形性の優れた潤滑樹脂処理鋼板」がある。この鋼板は亜鉛系あるいはアルミニウム系の合金めっき鋼板の表面にCr付着量 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下のクロメート被膜、その上に $0.3\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ の

樹脂被膜を有するもので樹脂被膜は水酸基および/またはカルボキシル基を有する樹脂 $100$ 重量部、シリカ $10\sim 80$ 重量部、平均粒径 $1\sim 7\mu\text{m}$ のポリオレフィンワックス $20$ 重量部以下であると述べられている。この潤滑鋼板は幅広い樹脂の種類の適用が可能であると記載されている。

【0003】しかし、実際の高速連続クランクプレス加工性や、加工後の被膜劣化が少ない観点では満足するものではなく不十分であり、樹脂、シリカおよび潤滑剤で構成される被膜を最適化することによってはじめて安定操業可能な潤滑鋼板が得られる。特に非脱膜型の潤滑鋼板では加工後の外観と性能が重要であり、潤滑被膜の膜厚の均一性や延び、圧縮、摺動摩耗性を考慮しなければならない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、クランクプレスによる高速の深絞り加工、張り出し加工、フランジ成形および曲げ加工性に優れた潤滑性能を有し且つ、加工による被膜の劣化が少なく汎用性の特性に優れたプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板の提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は従来技術の課題を有利に解決するものであって

(1) めっき鋼板の表面に第1層としてCr付着量 $5\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ のクロメート被膜もしくは付着量 $0.2\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ のりん酸塩被膜の化成被膜、第2層としてビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有する水性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の総和(a+b)が全固形分に対して $50\sim 85$ 重量%、ポリオレフィンワックス(c)が $3\sim 30$ 重量%、粒径 $3\sim 30\text{nm}$ のシリカ(d)が $10\sim 40$ 重量%、を主成分とする水性潤滑塗料を塗布・焼き付けて得られる膜厚 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ の被膜を設けたことを特徴とするプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【0006】(2) エーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)のポリエステル骨格に対するポリエーテル骨格の重量比率が $10:90\sim 70:30$ であり、かつ前記ウレタン樹脂の酸価が $10\sim 50$ であることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板および、

(3) エポキシ樹脂(b)がグリコール骨格またはビスフェノール骨格ビスフェノール型骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基の $20\sim 100$ 重量%と反応する比率で(b)が配合されることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板である。

【0007】(4) ポリオレフィンワックス(c)の融点が $70\sim 160^\circ\text{C}$ 、粒径 $0.1\sim 70\mu\text{m}$ であること

を特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

(5) ポリオレフィンワックス(c)のケン化価が30以下または0であり、且つ分岐を有する構造であることを特徴とする請求項第1記載のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板。

【0008】

【作用および実施例】本発明のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき鋼板は図1に示す被膜の構造である。すなわち、薄鋼板1の上にめっき被膜2、クロメートもしくは

10 【0009】

【表1】

表 1

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Al%	Ti%	Nb%
アルミ キルド鋼	0.04~ 0.06	≤0.01	≤0.1	≤0.03	≤0.01	0.01~ 0.10	—	—
極 低炭素鋼	≤0.004	≤0.03	≤0.2	≤0.01	≤0.01	0.01~ 0.03	0.04~ 0.06	0.007~ 0.02

【0010】めっき種は電気めっき、溶融めっき、気相めっきで得られる亜鉛、亜鉛合金めっき、および複層めっき鋼板、アルミニウム、アルミニウム合金めっきおよび複層めっき鋼板である。めっき量は特に限定する必要はなく通常使用されているめっき鋼板を用いることができる。化成被膜としてはクロメート被膜もしくはりん酸塩被膜を用いる。化成被膜はめっき面と潤滑被膜の間に位置し加工時の密着性、耐食性等を与える。クロメートは3価クロム水和酸化物を主成分とする後水洗型の電解還元クロメート、3価クロムと6価クロム水和酸化物を主成分とする後水洗型のエッチングクロメート液を塗布し乾燥する無水洗型の塗布クロメート被膜を採用できる。付着量はCr換算で5~100mg/m<sup>2</sup>である。5mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性が得られないので好ましくない。100mg/m<sup>2</sup>超ではクロメート自身の凝集破壊が生じ易く密着性が得られない。クロメート被膜は3価クロム/6価クロム比率の高い水系潤滑塗料に溶解しにくいのが望ましい。

【0011】りん酸塩被膜は亜鉛、鉄、ニッケル、マンガ、カルシウム等のりん酸塩で構成されるものである。付着量は、0.2~2.0g/m<sup>2</sup>の範囲が耐食性および密着性の理由で望ましい。0.2g/m<sup>2</sup>未満では耐食性が得られない。2.0g/m<sup>2</sup>超ではりん酸塩被膜の凝集破壊により、厳しい加工で密着性が得られない。

【0012】本発明の潤滑被膜について以下説明する。本発明の第一の特徴は、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比で配合させることにある。樹脂としては、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスの取れた成分にする必要がある。これ※50

\*しくは表裏の膜厚、被膜組成の異なる構成をとることが可能である。また、例えば潤滑被膜は樹脂+シリカ+ポリオレフィンワックス0.2~5.0μm、化成被膜はCr5~100mg/m<sup>2</sup>もしくはりん酸塩0.2~2.0g/m<sup>2</sup>、めっきはZn、Zn合金、Al、Al合金のめっき、めっき量1~200g/m<sup>2</sup>から成る。本発明は基本的にはすべての薄鋼板即ちアルミキルド鋼板、極低碳素鋼板、高張力鋼板に適用できる。本発明を適用した代表的な鋼の組成を表1に示す。

※らの性能を満足するためには、本発明の樹脂の組合せ使用が好ましいのである。本発明者らは、既にウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しかつ特定のポリオレフィンワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成していたが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見いだした。

【0013】高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜が均一でありかつ密着性が優れていることが前提であり、かつ強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。分子量の大きいウレタン樹脂と、エポキシ樹脂とを併用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によってできた膜より基本的な物性を制御しやすく、かつ塗膜量で0.3~6g/m<sup>2</sup>の薄膜でも、均一物性が得られ易いことを見いだした。尚、低分子量のウレタン樹脂とは、各種イソシアネート系の架橋剤を含む種類の物である。樹脂として、分子量3000以上の耐摩耗性に優れたウレタン樹脂と密着性または膜強度の向上に優れたエポキシ樹脂を配合した樹脂系の組合せが特に高加工性と耐食性等の諸特性を発揮するのに適したベース樹脂である。

【0014】本発明のウレタン樹脂は、分子量が3000以上でビスフェノール型骨格とエステル骨格を有しかつカルボキシル基を有する水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)で、エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基の20~100%を反応させる比率で配合されたものである。本発明の高分子ウレタン樹脂を使用することで薄膜での均一な成膜性が得られ本発明の目的は達成されるが、より好ましくは

塗膜の伸びが100%以上でかつ抗張力が100kg/cm<sup>2</sup>以上になる樹脂を適用すれば、最高の高加工性が得られる。

【0015】一般的にウレタン樹脂の物性の制御は、ハードセグメントとソフトセグメントのバランスおよび架橋密度によって行われているため、構成される骨格およびイソシアネートの種類によって、広範な特性が制御できる。本発明に使用されるウレタン樹脂の伸びと抗張力の調整は、可とう性を示すエステル骨格と強靱性を示すエーテル骨格およびウレタン結合部の含有量で制御され、後者の含有量が増えれば、伸びは小さいが抗張力の高い強靱な特性が得られる。特に優れた潤滑特性を発揮させるためには、本発明の樹脂物性と同程度の数値を有するポリエステル骨格単独のウレタン樹脂より、ポリエステル骨格とエーテル成分がビスフェノール骨格を有するものが特に優れた性能を示す。同程度の樹脂物性でビスフェノール骨格を有するものが潤滑特性に優れることは、樹脂の伸び及び強度だけでなく素地との密着性が潤滑性の大きな要因であることから容易に推察される。ポリエーテル骨格とポリエステル骨格の重量比率が、10:90~70:30の範囲が好ましい。ポリエーテルの比率が上記範囲より多い場合、強靱である伸びの小さいため高度の成形加工性に劣る。

【0016】エーテル及びエステルのポリオールをイソシアネートで分子量3000以上に高分子化させたウレタン樹脂系は、加熱により自己成膜するが、塗膜性能としてさらに加工性、耐薬品性および耐食性を向上させる方法として、反応性の官能基（水酸基、エポキシ基など）を有するエポキシ樹脂を配合して加熱架橋させて機能性を向上させる方法がある。この方法が、ウレタン樹脂のエポキシ変性を行った変性物単独の成膜方法より加工性、耐食性、耐薬品性の大幅な向上が図れることを新たに見いだした。この架橋反応は組み合わせられた樹脂系だけでも進行するが、必要によって硬化剤と呼ばれるイソシアネート化合物またはアミノ化合物などを配合しても構わない。

【0017】本発明に使用するウレタン樹脂骨格のポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールAなどの低分子グリコール類にエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどを付加したポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられるが、特にビスフェノールA骨格を有するポリエーテルポリオールが好適である。ポリエステルポリオールとしては、低分子グリコール類と2塩基酸との脱水縮合反応によって得られるポリエステル類およびε-カプロラクタムなどのラクタム類を低分子グリコールの存在下で開環重合したラクタムポリオール類が挙げられる。

【0018】ウレタン樹脂のエステル骨格とエーテル骨格を結合させるイソシアネート基としては、トリレンジイ

ソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートの単量体、2量体、3量体、および、それらとポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの水素添加誘導体である脂環族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂環族、および脂肪族イソシアネートの単量体、2量体、3量体とポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの混合物も使用できる。配合量は、使用するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび後述するカルボキシル基導入成分の分子量と比率によるが、NCO換算でウレタン樹脂の5~20重量%が、樹脂物性として最適の加工特性を得られる。

【0019】カルボキシル基は、自己乳化するための官能基であると共に金属表面との密着性に大きな寄与を発揮する。カルボキシル基の導入成分としては、2個以上のヒドロキシル基、またはアミノ基と1個以上のカルボキシル基を含む化合物であり、2, 2-ジメチロールプロピオン酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸などのジヒドロキシカルボン酸やリジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸類が挙げられる。これらから選ばれるカルボキシル基化合物は、前記ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとの組合せでイソシアネート化合物で高分子化される。この方法により、本発明で使用する分子量が3000以上のカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂ができる。

【0020】前記のウレタン樹脂を水に分散する方法としては、カルボキシル基をアンモニア、トリメチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化する方法、または乳化剤を用いてエマルジョン分散する方法が挙げられる。作業環境対策としては、水系化以前のウレタン製造工程中に含有する溶剤を回収して、最終的に無溶剤タイプの水分散体を得ることが最も好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン固形分当りの酸価で10~50であることが適切である。10未満の場合、密着性が不十分で加工性及び耐食性が劣る。50を超える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。

【0021】反応性の官能基（水酸基、エポキシ基など）を有するエポキシ樹脂の配合量としては、好ましくはウレタン樹脂のカルボキシル基の20~100%が反応する比率で配合するのが適切である。20%未満では配合効果が乏しく、100%を超える量ではエポキシ樹脂が可塑剤的役割となるため高度の加工性が低下する。尚、エポキシ樹脂は、耐薬品性、耐食性向上効果が大きい。エポキシ樹脂にビスフェノールA型骨格を有する構造物を用いると、密着性及び耐食性向上効果が特に大きい。環境対策として無溶剤タイプ及び塗膜性能低下を防

ぐため無乳化剤タイプが必要であるときは、グリコール骨格で親水性を付与することにより水溶性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0022】ウレタン樹脂の酸価に応じてエポキシ樹脂の配合量を決定する必要がある、その計算方法は、次の通りである。ウレタン樹脂のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基が当量で反応するとして、所定の酸価(AV)を有するウレタン樹脂に対し、100%の反応をするためのエポキシ樹脂の必要量を求めた式が式1である。

(式1)

エポキシ固形分重量(g) = ウレタン樹脂のAV値 × (1/56) / 1000 × エポキシ当量 × ウレタン樹脂配合重量(g)

【0023】本発明で配合されるエポキシ基はカルボキシル基と架橋するため、密着性に寄与するカルボキシル基は反応相当分なくなるが、エポキシ基の開環によりOH基が生ずるため密着性は確保される。また、エポキシ樹脂の配合により、耐食性も大きく向上する。分子量が3000未満のウレタン樹脂と上記エポキシ樹脂の組合せでは、安定して高加工性が達成されない。また、分子量3000以上のウレタン樹脂単独の成膜では、高度の加工性及び耐食性が得られない。

【0024】本発明の水系潤滑塗料組成物のウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の合計重量は、全固形分に対する固形分比で50~85%が適切である。50%未満の場合および85%を超える場合、耐食性と加工性が不十分である。しかし、これらの樹脂系被膜のみでは目的の加工性を達成することはできないため、潤滑添加物の併用が必要となる。

【0025】潤滑添加物としては、公知のフッ素系、炭化水素系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹸系および無機系等の滑剤が挙げられる。加工性向上のための潤滑添加物の選択基準としては、添加した滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在するよりも樹脂膜表面に存在するような物質を選択するのが、成型加工物の表面と金型の摩擦を低減させ潤滑効果を最大限発揮させる点から必要である。即ち、滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在する場合、表面摩擦係数が高く樹脂膜が破壊されやすく粉状物質が剥離堆積してパウダリング現象と言われる外観不良および加工性低下を生じる。樹脂膜表面に存在するような物質としては、樹脂に相溶せずかつ表面エネルギーの小さいものが選ばれる。

【0026】本発明者らが検討した結果、ポリオレフィンワックスを使用すると、加工性が大きく向上し加工後の耐食性及び耐薬品性等の性能も良好にすることが判った。このワックスとしては、パラフィン、マイクロクリスタリンまたはポリエチレン等の炭化水素系のワックスが上げられる。加工時には、素材の変形熱と摩擦熱によって被膜温度が上昇するため、ワックスの融点は70~

160℃が適切であり、70℃未満では加工時に軟化溶解して固体潤滑添加物としての優れた特性が発揮されない。また、160℃を超える融点のものは、硬い粒子が表面に存在することとなり摩擦特性を低下させるので高度の成形加工性は得られない。

【0027】好ましくは、ポリオレフィンワックスのケン化価としては、30以下または0であり、かつ分岐構造を有するものを使用することが好ましい。ケン化価が30を超えるものは、極性が大きく樹脂に相溶しやすいため、成膜時に樹脂表面に存在しにくくなるため、高度な加工性能レベルが必要な場合には適切とは言えない。特に好ましいのは、樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化価が0のワックスである。

【0028】これらのワックスの粒径は、0.1~7.0μmが適切である。7.0μmを超えるものは、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。又、0.1μm未満の場合は、加工性が不十分である。潤滑添加物の量は、潤滑性塗料の全固形分重量に対して固形分比で3~30%を添加する。3%未満の場合、加工性向上効果が小さく、30%を超える量では、加工性および耐食性が低下する。

【0029】その他の添加物として、耐食性の向上のためSiO<sub>2</sub>を全固形分に対して10~40%を添加する。SiO<sub>2</sub>の添加により、耐食性の大幅な向上及び加工性の向上効果がある。10%未満の場合耐食性及び加工性の向上効果が小さく、40%を超える量では樹脂のバインダー効果が小さくなり耐食性が低下すると共に樹脂の伸びと強度が低下するため加工性が低下する。SiO<sub>2</sub>の粒径については、3~30μmが適切である。30μmを超える場合及び3μm未満の場合、より高度の加工性及び耐食性が得られない。シリカの種類としては、液相コロイダルシリカおよび気相シリカがあるが、本発明では特に限定するものではない。また、溶接性の向上のために導電性物または意匠性向上のため着色顔料物を添加することもある。また、沈降防止剤、レベリング剤、増粘剤など各種添加剤を添加し得る。

【0030】本発明は水系の塗料であるため、被塗面に所定量塗布を行う場合、溶剤系に比較して表面張力が高いため表面濡れ性が劣り、均一な塗布性が得られない場合がある。高度の加工性及び耐食性等の性能を確保するためには、被塗表面に均一な塗布が行われることが不可欠である。このため、濡れ剤または増粘剤を配合添加することが公知である。濡れ剤としては、表面張力を低下させるフッ素系、シリコン系等の公知の表面張力を低下させる界面活性剤が挙げられる。本発明では、これらの化合物の中で付加エチレンオキサイドのモル数が0~20のアセチレングリコール・アルコール型界面活性剤(e)を、水系潤滑塗料組成物に対し0.05~0.5%含有する事が特に好ましいことを見いだした。0.05%未満では、添加効果が小さく、0.5%を超える量

では、濡れ性向上効果が飽和する。尚、アセチレングリコール・アルコール型界面活性剤は、濡れ速度が大きかつ消泡効果を同時に有する事が特徴である。一方、フッ素系及びシリコン系の界面活性剤は、表面張力低下能力は優れているが、濡れ速度は小さく、消泡性に劣りかつ上塗り塗装密着性も劣るため適切でない。

【0031】又、増粘剤は、被塗面のはじき箇所に対して濡れ剤だけでは十分な表面被覆性が確保できない場合またはロールコーターに代表される塗布方法で塗膜厚が確保されない場合の対策として添加することがある。本発明の塗料は、通常、高速で被塗物に塗装されるため、セルロース系に代表されるチクソタイプの増粘剤では、高速ずり応力を受ける塗工条件では効果が小さい。こり様な塗工条件では、ニュートニアタイプの増粘剤が適切であることは公知である。本発明に使用する増粘剤としては、分子量が1000~20000のエーテル・ウレタン骨格を有する増粘剤が特に好ましい。

【0032】この増粘剤は、本発明塗料のベース樹脂であるウレタン樹脂骨格と相溶性があるため会合性のニュートニア増粘挙動を示し、少量の添加量で有効な効果を示す。通常、塗料に添加剤を配合する場合、本来の性能を低下させることが多いが、この増粘剤は加水分解が起こりにくい骨格のため塗膜中に残存した場合の影響が非常に小さいことが特徴である。添加量は、水系潤滑性塗料組成物の樹脂固形分に対し0.01~0.2%であり、通常、塗工条件により決定される。0.01%未満では増粘効果が小さく、0.2%を超える量では粘度が大きくなりすぎるため、塗工性に支障が生じること及び高度の加工性と優れた耐食性が低下するため好ましくない。

【0033】図2はめっき量20g/m<sup>2</sup>の電気亜鉛めっき鋼板にCr付着量50mg/m<sup>2</sup>のエッチングクロメート被膜を施し表2に示した潤滑剤と表3に示した樹脂とシリカ組成の潤滑塗料を塗布し焼き付け炉で到達板温130℃に焼き付けて膜厚2.5~3.0μmの潤滑被膜を被覆した本発明の潤滑鋼板のプレス評価結果である。潤滑剤の種類を横軸にとりプレス性の評価を縦軸に示したものである。プレス性の評価は60mm深さの角筒高速クランクプレスを行ったのちコーナー側面部を接着テープで剥離して白紙に貼り色差計にて明度を測定した正常な接着テープを貼った標準紙との明度差を求めた。評点6はプレス割れ、評点5は明度差10以上、評点1は明度差1以下、評点4から2は段階的に良くなる基準で評価した。また、クリアランス5%で90度のL曲げプレスを行い、発生するプレスかすを観察して評点づけし、フランジ曲げ加工の評価を行い黒の棒グラフで示した。評点◎は板側およびボンチにまったくプレスかすが認められない良好な評点であり、評点×ボンチおよび板にプレスかすが線状に残存したもので良くないもの、評点○はボンチに数点プレスが残存したもので良好

なもの、評点△は板側に細い線状に残存したものでやや問題のあるものである。

【0034】潤滑被膜UF-Lは潤滑剤として粒径0.04μm、密度が2.2のテフロン(PTFE)を用いた例である。この潤滑被膜UF-Lは角筒クランクプレスでは評点5、5、L曲げ評点は×であった。潤滑被膜UE-1は潤滑剤として粒径5.0μm、密度が0.97のポリエチレンワックスを用いた本発明の例である。この潤滑被膜UE-Lは角筒クランクプレスでは評点2.0、L曲げ評点は○であった。潤滑被膜UE-2は潤滑剤として粒径1.0μm、密度が0.92のポリエチレンワックスを用いた本発明の例である。この潤滑被膜UE-2は角筒クランクプレスでは評点1.5、L曲げ評点は◎であった。

【0035】潤滑被膜UE-3は潤滑剤として粒径0.6μm、密度が0.92のポリエチレンワックスを用いた本発明の例である。この潤滑被膜UE-3は角筒クランクプレスでは評点1.0、L曲げ評点は◎であった。UF-Lのプレス性が良くない理由は本発明のポリオレフィンワックスが被膜表面に濃化して摩擦係数を低下させるのに比べPTFEは濃化しにくく分子構造的に層状にすべり、剥離してプレスかすとして堆積しやすいと推定できる。L曲げUE-1とUE-3のプレス性の違いは潤滑剤の密度、大きさが異なるため、被膜表面のワックスの濃化量の違いと推定できる。

【0036】本発明の被膜中の潤滑剤の最適値について図3を用いて説明する。試料はCr付着量36mg/m<sup>2</sup>の電解クロメート処理しためっき量20g/m<sup>2</sup>の12%ニッケル亜鉛合金めっき鋼板に膜厚2.5~3.0μmの潤滑被膜を被覆したプレス結果である。被膜中の潤滑剤の濃度(%)を横軸にとり動摩擦係数および静摩擦係数を縦軸に示したものである。動摩擦係数は直径10mmの半鋼球に100gの加重をかけ毎分10mmで移動させるロードセルにて水平方向の力を測定し、加重で除して摩擦係数とした。また、静摩擦係数は100gの分銅を潤滑鋼板の表面におき毎秒10度の角度板を傾斜させ分銅が滑り始める角度から、摩擦係数を計算したものである。—○—で示したのはポリエチレンワックスを潤滑剤として用いた本発明の静摩擦係数を示した。約2%で低下し始め約13%で0.12と滑りやすい表面になる。—□—は潤滑剤としてPTFEを用いた結果であり、17%の添加でも0.15とポリエチレンワックスに比べ高い静摩擦係数を示した。—●—で示したのはポリエチレンワックスを潤滑剤として用いた本発明の動摩擦係数を示した。1%で0.12に低下し3%で0.06、そして5%添加で0.05と低値に安定する。—◇—はPTFEを潤滑剤として用いた例で17%の含有率で0.12の動摩擦係数を示した。

【0037】図4に本発明の膜厚約2mmの潤滑被膜のフィルムを作成し、引張試験を行って潤滑被膜の延びと

抗張力を測定した結果を示した。被膜中のシリカ含有率が10%では延び450%抗張力50kg/cm<sup>2</sup>、シリカ含有率38%では延びが240%抗張力が250kg/cm<sup>2</sup>と良好であった。シリカ含有率50%では延び100%と劣化し、抗張力も被膜破断により170kg/cm<sup>2</sup>と低下し、被膜物性が低下した。

【0038】以上の理由により潤滑剤としてポリオレフィンワックスを用いた方が角筒クランクプレス、L曲げ10 評点が改善され、被膜中のポリオレフィンワックス濃度は3~30%に特定した方が摩擦係数が低く優れた潤滑性が得られる。被膜中のシリカ含有率は10~40%に特定した方が延びと抗張力バランスに優れた被膜が得られる。

【0039】本発明の潤滑被膜の膜厚範囲は0.2~5.0である。最適な膜厚はプレスの形態によって異なり、限定するのが難しいが、深絞りには厚膜が、L曲げには薄膜が有利である。0.2μm未満では潤滑性能が不安定である。5.0μm長ではコイルのブロッキングやプレスかすが多量に発生し好ましくない。図5に図4のクロメート処理めっき鋼板に潤滑被膜を被覆した本発明の潤滑被膜の動摩擦係数と膜厚および角筒クランクプレス評価を示した。動摩擦係数および角筒クランクプレス条件は前述した方法で行なった。角筒クランクプレスの評点はダイスと試料の金属接触によるかじりの発生のないものを〔○〕、僅かにかじりが認められ許容される限界レベルのものを「△」、かじりの激しいもの「×」で図中に示した。角筒クランクプレスにおいては膜厚が2.0μm以上で動摩擦係数0.13以下で良好な結果「△~○」を得た。また、動摩擦係数0.15以上、膜厚が1.5μm以下では評点×で良好なプレス外観が得\*30

表2 用いた塗料中の潤滑剤

潤滑被膜の記号	潤滑剤	平均粒径 μm	密度	軟化点 ℃	被膜中の 含有率%
UF-L	P T F E	0.04	2.2	380	17
UE-1	ポリエチレンワックス	5.0	0.97	132	13
UE-2	"	1.0	0.92	113	13
UE-3	"	0.6	0.92	113	13

【0043】

※ ※【表3】

\* られなかった。

【0040】図5と同様の潤滑めっき鋼板をL曲げプレスについて評価した結果を図6に示した。プレスかすの発生がないものを〔○〕、プレスボンチに僅か点状にプレスかすが認められる許容される限界レベルのものを「△」、板側かすが発生したものもしくはボンチに線状にプレスかすが発生したものを「×」で示した。プレスかすは動摩擦係数0.15以上、膜厚が3.0μm以上で発生し不良「×」となる。動摩擦係数0.13以下、膜厚が2.75μm以下で良好な結果「評点△~○」が得られた。これらの結果から、最も望ましい膜厚範囲は角筒クランクプレスで2.5μm以上、L曲げプレスで2.0μm以下である。

【0041】溶融亜鉛めっき鋼板に適用した例を以下示す。Cr付着量15mg/m<sup>2</sup>の塗布クロメート処理した溶融亜鉛めっき鋼板に分子量5000のエーテルエステルウレタン樹脂(ビスフェノールAエーテル:酸価18、エーテル/エステル比30/70、イソシアネート含有率8)とプロピレングリコールエポキシ樹脂(エポキシ当量220)に平均粒径8nmのシリカゾルを21%、粒径0.6μmのポリエチレンワックス(比重0.93、軟化点120℃)13%を配合した潤滑塗料を塗布し板温130℃に焼き付けて膜厚が1μmと3μmの潤滑鋼板を作成した。得られた膜厚が1μmの潤滑鋼板はL曲げプレスでプレスかすがなく、膜厚が3μmの潤滑鋼板は角筒プレスでかじりを発生しない良好なプレス性が得られた。

【0042】

【表2】

13  
表9 用いた塗料中の樹脂、シリカ

樹脂	シリカ
1. 水分散性ウレタン樹脂塗料 平均分子量 約3万 エーテル/エステル=48/52 エーテルのタイプ: ビスフェノールA 酸価26 イソシアネートNCO換算 9% 2. エポキシ樹脂エマルジョン ビスフェノールA エポキシ当量450	塗料時の平均粒径10nmのゾル 被膜中の含有率25%

【0044】

【発明の効果】本発明によってクランクプレスによる高速の深絞り加工、張り出し加工、フランジ成形および曲げ加工性に優れた潤滑性能を有し且つ、加工による被膜の劣化が少なく汎用性の特性に優れたプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき銅板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプレス油省略可能非脱膜型潤滑めっき銅板の被膜の構造を示す図、

【図2】潤滑剤の種類とプレス特性を示す図、

【図3】潤滑剤濃度と摩擦係数を示す図、

\* 【図4】被膜物性とシリカの関係を示す図、

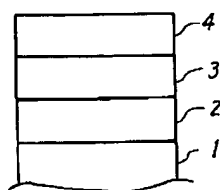
【図5】角筒クランクプレスと動摩擦係数、膜厚との関係を示す図、

【図6】L曲げプレスと動摩擦係数、膜厚との関係を示す図である。

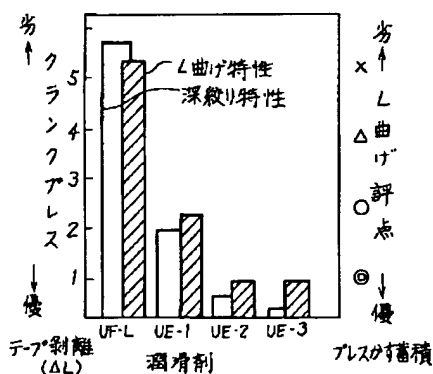
【符号の説明】

- 1 薄銅板
- 2 めっき被膜
- 3 化成被膜
- 4 潤滑被膜

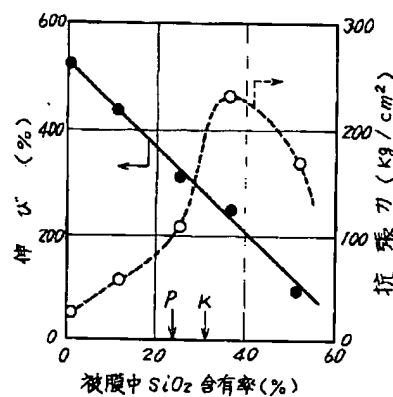
【図1】



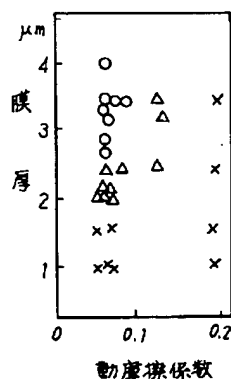
【図2】



【図4】

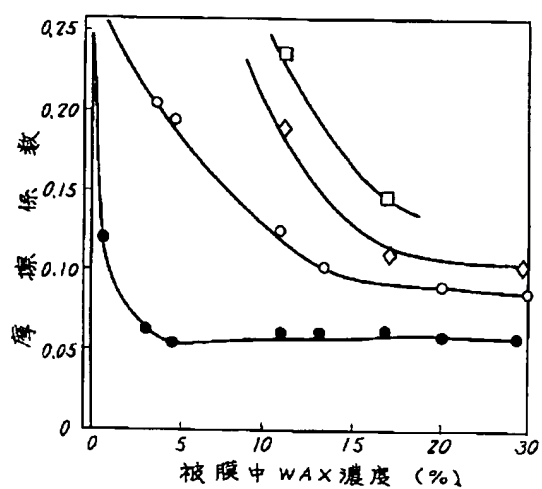


【図5】

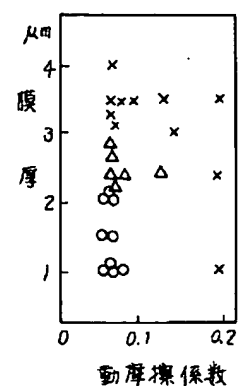




【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 163/00

175/06

識別記号

P K K

P H P

片内整理番号

8830-4J

8620-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 柴田 和三

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式  
会社君津製鐵所内